

T H E S E S

présentées à la
Faculté des Sciences de l'Université de NANCY
pour obtenir
le grade de Docteur de l'Université de NANCY
Mention Sciences Physiques
par

Jean Claude REITHLER
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des synthèses
des oxydes mixtes de fer et de titane
à structure spinelle;

DEUXIEME THESE

Réalisation d'une balance de mesures magnétiques
à basse et haute température.

Soutenues publiquement, le 27 Septembre 1968
devant la commission d'examen:

Président:	Monsieur le Professeur J. BOLFA
Examineurs:	Monsieur le Professeur R. FAIVRE
	Monsieur le Professeur J. PROTAS
Invité:	Monsieur le Professeur Dr. G. LAUKIEN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551919_0015

T H E S E S

présentées à la
Faculté des Sciences de l'Université de NANCY
pour obtenir
le grade de Docteur de l'Université de NANCY
Mention Sciences Physiques
par

Jean Claude REITHLER
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des synthèses
des oxydes mixtes de fer et de titane
à structure spinelle:

DEUXIEME THESE

Réalisation d'une balance de mesures magnétiques
à basse et haute température.

Soutenues publiquement, le 27 Septembre 1968
devant la commission d'examen:

Président:	Monsieur le Professeur J. BOLFA
Examineurs:	Monsieur le Professeur R. FAIVRE Monsieur le Professeur J. PROTAS
Invité:	Monsieur le Professeur Dr. G. LAUKIEN



Doyen : M. AUBRY

Asseaseur : M. GAY

Doyens Honoraires: MM. CORNUBERT - DELSARTRE - ROUBAULT.Professeurs Honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANH - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - CAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRETProfesseurs

MM. DELSARTE	Analyse supérieure	SUHNER	Physique expérimentale
ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chimie biologique
CAPELLE	Mécanique rationnelle	HEROLD	Chimie minérale industrielle
VEILLET	Biologie animale	SCHWARTZ B.	Exploitation minière
BARRIOL	Chimie théorique	*MALAPRADE	Chimie
BIZETTE	Physique	MANGENOT	Botanique
GUILLIEN	Electronique	GAYET	Physiologie
GIBERT	Chimie physique	HADNI	Physique
LEGRAS	Mécanique rationnelle	*BASTICK	Chimie
BOLFA	Minéralogie	DUCHAUFOR	Pédologie
NICLAUSE	Chimie	GARNIER	Agronomie
FAIVRE	Physique appliquée	NEEL	Chimie organique industrielle
AUBRY	Chimie minérale	BERNARD	Géologie appliquée
COPPENS	Radiogéologie	*CHAMPIER	Physique
DUVAL	Chimie	*GAY	Chimie biologique
FRUHLING	Physique	STEPHAN	Zoologie
HILLY	Géologie	*CONDE	Zoologie
LE GOFF	Génie chimique	*WERNER	Botanique

(* Professeur titulaire à titre personnel)

MM. EYMARD	Calcul différentiel intég.	N....	Chimie biologique
LEVISALLES	Chimie organique	N....	Mécanique appliquée
Mme HERVE	Méthodes mathématiques de la physique		
FELDEN	Physique		
*GOSSE	Mécanique physique		
*DAVOINE	Physique(E N S M I M)		
HORN	Physique 1er cycle		
*Mme LUMER	Mathématiques		

Maîtres de conférences

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	JACQUIN	Pédologie et Chimie agric.
MM. GUDEFIN	Physique	MAINARD	Physique M.F.
ROCCI	Géologie	CACHAN	Entomologie appliquée(ENSA)
VUILLAUME	Psychophysiologie	MARTIN	Chimie P.C.
FRENTZ	Biologie animale	PAULMIER	Mécanique expérimentale
MARI	Chimie (I S I N)	PROTAS	Minéralogie
AUROUZE	Géologie	JOZEFOWICZ	Physico Chimie
DEVIOT	Physique du solide	JURAIN	Géologie C B G
FLECHON	Physique P.C.	RIVAIL	Chimie appliquée (CUCES)
Mle HUET	Mathématiques C B G	VILLERMAUX	Génie chimique
VIGNES	Métallurgie	METCHE	Biochimie appliquée(Brasserie)
BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée (ENSIC)	FAIR	Mathématiques appliquées
BLASY	Minéralogie appliquée(ENSG)	BAUMANN	Physique 1er cycle
JANOT	Physique PC Epinal	DURAND	Physique
		HUSSON	Physique (I.S.I.N.)
N...	Mécanique des fluides (ISIN)	N...	Mathématiques P.C.
N...	Mécanique ISIN	N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Probabilité et statisti.	N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques	N...	Mathématiques M.P.
		N...	Exploitation minière (ENSMIN)

(* Professeur titulaire à titre personnel)

A Monsieur le Professeur J. BOLTA,

en témoignage de ma profonde affection.

A la mémoire de mon cher Papa.

A Maman.

A Francine, ma chère épouse.

A mon fils Christophe.

AVANT - PROPOS.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de l'Université de NANCY, dans le cadre d'une étude générale sur le Magnétisme des Roches.

Monsieur le Professeur J. BOLFA m'a fait le grand honneur de m'accueillir dans son Laboratoire; Il m'a toujours témoigné sa paternelle affection, en me prodiguant ses conseils, en me faisant profiter de son savoir et en m'initiant à la Minéralogie. Je lui exprime ici, ma respectueuse gratitude et l'assure de ma profonde affection.

Que Messieurs les Professeurs R. FAIVRE et J. PROTAS qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer au Jury, trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur Dr. G. LAUKIEN, de la Technische Hochschule de KARLSRUHE, a bien voulu accepter de distraire un peu de son précieux temps pour venir assister au Jury de Thèse d'un de ses futurs collaborateurs. Je l'en remercie bien cordialement.

Monsieur le Professeur J. ORCEL, Membre de l'Institut, m'a fait le grand honneur d'accepter d'être mon Parrain au C.N.R.S.. Il a toujours témoigné un très grand intérêt pour mes recherches et a toujours présenté à l'Académie des Sciences, les Notes que je lui ai transmises. Je lui exprime ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Doyen J. AUDRY m'a grandement facilité la tâche, par l'aide que son Laboratoire m'a prodiguée; qu'il soit assuré de ma très haute considération.

Monsieur le Professeur R. KERN m'a aidé en diverses circonstances; je lui exprime ici ma profonde reconnaissance.

Claude ZELLER, en collaboration duquel j'ai effectué de fructueuses recherches et qui m'a toujours fait profiter de ses connaissances en Physique et en Mathématiques, me permettra de l'assurer de mon amicale gratitude.

Je salue avec reconnaissance Pierre MENAERT, qui a toujours été un collaborateur affable et qui a exécuté les dessins de ce mémoire.

Qu'enfin, tous les Membres du Laboratoire, qui par leur franche camaraderie, m'ont encouragé dans mon travail, soient assurés de ma sincère amitié.

NANCY, Septembre 1963.

the same way as the other two, but the
difference is that the first two are
the same as the other two, but the first two are

the same as the other two, but the first two are
the same as the other two, but the first two are

the same as the other two, but the first two are
the same as the other two, but the first two are
the same as the other two, but the first two are

the same as the other two, but the first two are
the same as the other two, but the first two are
the same as the other two, but the first two are

the same as the other two, but the first two are
the same as the other two, but the first two are
the same as the other two, but the first two are

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYNTHESSES
DES OXYDES MIXTES DE FER ET DE TITANE
A STRUCTURE SPINELLE.

S O M M A I R E .

I. INTRODUCTION.	5
II. TRAVAUX ANTERIEURS.	8
III. PRINCIPES DE LA METHODE EXPERIMENTALE	11
1. Réduction des Oxydes de fer et de titane par l'hydrogène	
1.1. Travaux de G. CHAUDRON.	11
1.2. Etablissement des diagrammes de réduction des oxydes de fer et de titane par l'hydrogène.	12
2. Description de l'appareillage.	18
2.1. Le four laboratoire.	18
2.2. Le saturateur.	19
2.3. Dispositif à atmosphère inerte.	21
3. Conduite d'une expérience.	
3.1. Préparation de l'échantillon.	21
3.2. Réduction.	27
3.3. Refroidissement.	28
3.4. Contrôle des phases obtenues.	28
IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS.	32
1. Utilisation du four horizontal.	32
2. Utilisation de la thermobalance.	34
2.1. Etude du mécanisme de la réduction.	34
2.2. Etude des phases intermédiaires.	35

3. Frittages.	36
3.1. Préparation.	36
3.2. Etude aux Rayons X.	37
3.3. Etude au microscope.	38
3.4. Etude à la microsonde électronique.	38
3.5. Etude des résultats.	47
4. Méthode au borax.	48
V. CONCLUSION.	50
VI. BIBLIOGRAPHIE.	52

INTRODUCTION

Dans l'étude du magnétisme des roches, les oxydes mixtes de fer et de titane présentent un intérêt primordial.

Dans le but de faire l'inventaire des principales phases des oxydes de fer et de titane (composés définis et solutions solides), il est commode de considérer le diagramme ternaire des compositions moléculaires du système $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. (Fig.1)

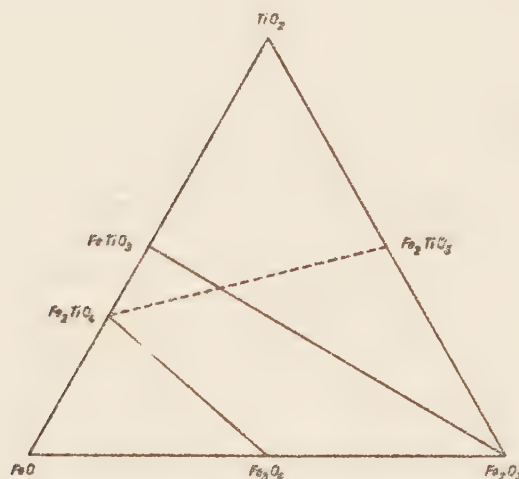


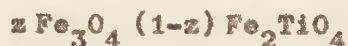
Fig.1 - Diagramme ternaire $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

Parmi les composés définis, les oxydes les plus dignes d'intérêt sont: la magnétite Fe_3O_4 , l'hématite Fe_2O_3 , la magnémite $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, l'ilménite FeTiO_3 et l'ulvöspinelle Fe_2TiO_4 .

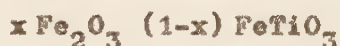
Le rutile TiO_2 , la pseudobrookite Fe_2TiO_5 et la vustite FeO , cette dernière restant encore hypothétique quant à son existence naturelle, jouent un rôle de bien moindre importance.

Il existe dans ce système deux séries fondamentales de solutions solides:

a) Les titanomagnétites, solutions solides entre la magnétite et l'ulvöspinelle, de structure spinelle et dont la composition peut s'écrire:



b) Les ferri-ilménites, solutions solides entre l'hématite et l'ilménite, de structure rhomboédrique et dont la composition s'écrit:



Il existe d'autre part une série complète de solutions solides entre la magnétite et la maghémite et de structure spinelle, mais cette série est moins importante.

La composition chimique des oxydes mixtes de fer et de titane qu'on rencontre le plus fréquemment dans la nature place ces substances dans le diagramme ternaire $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ à l'intérieur du quadrilatère dont les sommets sont: la magnétite Fe_3O_4 , la maghémite $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, l'ulvöspinelle Fe_2TiO_4 et l'ilménite FeTiO_3 .

En adoptant les variables des chimistes: $X = \text{O}/(\text{Fe} + \text{Ti})$ et $Y = \text{Ti}/\text{Fe}$ (fig.2) et en faisant remarquer qu'aucune titanomagnétite na-

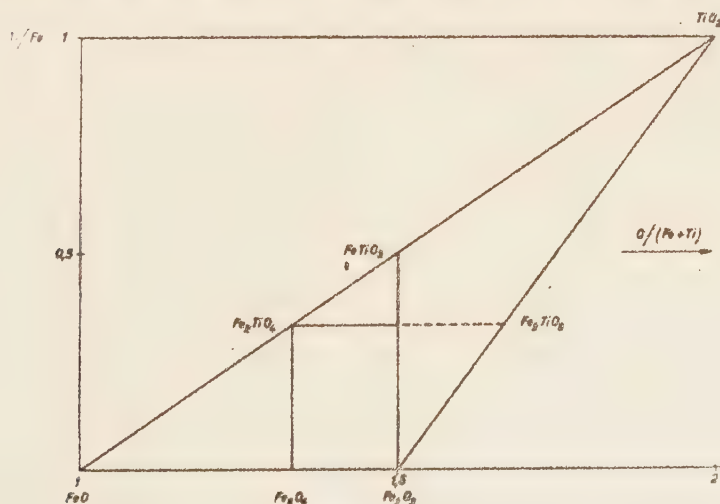


Fig.2 - Diagramme Oxygène-Fer-Titane.

turelle n'a été trouvée avec une composition chimique dont la valeur de Y était supérieure à $1/3$, les titanomagnétites généralisées se placent dans le rectangle de sommets Fe_3O_4 , γFe_2O_3 , Fe_2TiO_4 et $Fe_2TiO_{4,5}$ substance hypothétique que nous appellerons ulvöspinelle oxydée.

L'appellation "Titanomagnétites généralisées" introduite par Akimoto (1), est la plus couramment utilisée pour désigner ces substances, qui résultent de l'oxydation des titanomagnétites, au cours de laquelle leur structure devient lacunaire. D'autres auteurs les appellent "Phases γ " d'après Verhoogen (2), par suite de l'analogie de leur structure avec la maghémite.

Dans le présent travail nous étudions différents modes de préparation des titanomagnétites, qui sont tous basés sur la réduction de mélanges d'oxyde ferrique et d'anhydride titanique par des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau.

Nous tentons également d'élucider les mécanismes des réactions de formation de ces substances, ainsi que leurs propriétés vis à vis de l'oxydation.

CHAPITRE II.

TRAVAUX ANTERIEURS.

Nombreux sont les auteurs qui ont relaté leurs tentatives de préparation de l'ulvöspinelle et des titanomagnétites, dans le but d'étudier leurs propriétés chimiques, thermodynamiques, structurales et magnétiques.

Par suite de la grande diversité des procédés que ces auteurs ont utilisés, il semble plus facile de les rappeler en suivant l'ordre chronologique des travaux, plutôt que de grouper les modes de préparation suivant leur type.

1865 - HAUTEFEUILLE (3) a pensé préparer l'ulvöspinelle en chauffant à l'abri de l'air un mélange d'anhydride titanique, de chlorure de sodium et de fluorure ferreux anhydre. L'étude de Chevallier et Girard (4) fait ressortir que le produit obtenu par Hautefeuille était la pseudobrookite.

1932 - BARTH et POSNJAK (5) dans le but d'étudier les propriétés structurales de différents oxydes mixtes à structure spinelle ont réalisé la synthèse de l'ulvöspinelle en chauffant en tubes scellés sous vide des mélanges de fer métal, de Fe_2O_3 et de TiO_2 pendant 24 heures entre 1 050 et 1 200°C.

1939 - GRIEVE et WHITE (6) ont pu mettre en évidence l'ulvöspinelle dans le diagramme de solidification du système $\text{FeO} - \text{TiO}_2$.

1943 - ERNST (7) a pu préparer Fe_2TiO_4 par fusion de TiO_2 et FeO .

1949 - POUILLARD (8) a utilisé plusieurs méthodes pour préparer l'ulvöspinelle et les titanomagnétites:

- Chauffage à 950°C. pendant une heure du mélange $TiO_2 + FeO$;
- Chauffage à 900°C. pendant une heure en ampoules scellées sous vide de différents mélanges de TiO_2 et de Fe_3O_4 ;
- Réduction par l'hydrogène à 450°C. pendant 2 heures de mélanges de TiO_2 et de Fe_2O_3 suivi de recuits pendant une heure à 900°C. en ampoules scellées sous vide.

1950 - CHEVALLIER et GIRARD (4) ont tenté de préparer des solutions solides entre la magnétite et l'ilménite en faisant fondre des mélanges de Fe_2O_3 et de TiO_2 dans le borax anhydre et en réduisant le mélange par un volume bien déterminé d'hydrogène.

1957 - AKIMOTO, KATSURA et YOSHIDA (1) ont préparé la série complète des titanomagnétites en chauffant des mélanges de fer métal, de Fe_2O_3 et de TiO_2 préalablement comprimés sous forme de frittages dans des conditions identiques à celles de Barth et Posnjak (5).

1960 - BASTA (9) a repris les deux premières méthodes de Pouillard (8).

- SCHMAHL, FRISCH et HARGARTER (10) ont étudié les relations des phases dans le système Fe-Ti-O, par réduction de mélanges de $Fe_2O_3 + TiO_2$ par le mélange $CO + CO_2$ à 1 000°C. Leur étude leur permet de conclure à une miscibilité totale entre Fe_3O_4 et Fe_2TiO_4 .

1961 - WEBSTER et BRIGHT (11) ont étudié à 1 200°C. l'équilibre de mélanges de Fe_2O_3 et de TiO_2 en présence d'air, d'oxygène, de CO_2 , de mélanges de $CO + CO_2$ et de $CO_2 + H_2$.

1962 - JANI KOV et LATYCH (12) utilisant des titanomagnétites préparées par la méthode d'Akimoto (1) ont étudié les conditions d'oxydation de ces substances.

- LINDSLEY (13) après avoir préparé les titanomagnétites par la méthode de Barth et Posnjak (5) et par chauffage à 1 200°C. des mêmes mélanges dans une atmosphère de $N_2 + H_2$ a étudié la stabilité de ces solutions solides vis à vis de l'oxydation en utilisant la technique des tampons hydrothermaux d'EUGSTER (14). ("Hydrothermal buffer technique").

1964 - TAYLOR (15) a étudié l'action de mélanges gazeux de $H_2 + CO_2$ sur des mélanges de Fe_2O_3 et de TiO_2 en suivant les variations de masse lors de la réduction à la thermobalance. Il a établi les domaines d'existence à 1 300°C. des différentes phases du diagramme ternaire $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$.

1965 - GHORBANIAN et POIX (16) ont repris la méthode d'Akinoto (1), mais il n'ont pu obtenir qu'une série limitée de titanomagnétites.

- FORSTER et HALL (17) ont repris l'étude de Barth et Posnjak (5) afin de déterminer le degré d'inversion et le paramètre d'oxygène dans la structure spinelle de l'ulvöspinelle.

- SYOMO (18) a préparé les titanomagnétites sous forme monocristalline en utilisant la méthode de Bridgmann; il a étudié sur ces cristaux l'anisotropie magnétocristalline et la magnétostriction.

C'est en 1964 que nous avons entrepris des essais de préparation des titanomagnétites par diverses méthodes, toutes basées sur la réduction de mélanges de Fe_2O_3 et de TiO_2 par des mélanges de $H_2 + H_2O$.

Certains résultats de notre étude ont été publiés sous forme de Notes aux Comptes Rendus des Séances hebdomadaires de l'Académie des Sciences - REITHLER et BOLFA (19) et (20).

CHAPITRE III.

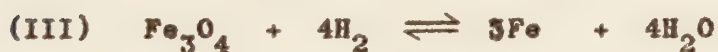
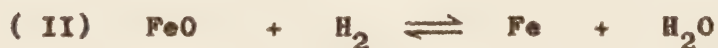
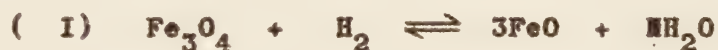
PRINCIPES

DE LA METHODE EXPERIMENTALE.

1. Réduction des Oxydes de Fer et de Titane par l'Hydrogène.

1.1. Travaux de G. CHAUDRON (21).

Dans un mémoire publié en 1921, intitulé: "Etude des Réactions Réversibles de l'Hydrogène et de l'Oxyde de Carbone sur les Oxydes métalliques" G. CHAUDRON établit le diagramme de réduction des oxydes de fer par l'hydrogène. Dans ce diagramme existent trois domaines (fig.3): celui de Fe_3O_4 , celui de FeO et celui du fer métal. Les courbes limites de ces trois domaines correspondent aux réactions d'équilibre suivantes:



Les conclusions auxquelles arrive cet auteur sont les suivantes:

- Aux températures supérieures à 570°C . l'oxydation du fer se fait successivement suivant les réactions (II) et (I). Audessous de 570° elle se fait suivant la réaction (III).

- Au point triple nous avons le système invariant composé des trois phases correspondants à l'équilibre:



1.2. Etablissement des diagrammes de réduction des oxydes de fer et de TiO_2 par l'hydrogène.

1.2.1. Généralités.

Pour calculer la constante d'équilibre de chacune des trois relations ci-dessus, nous allons nous servir des tables des "Facteurs Composants d'Equilibre" dressées par H. MAURIS (22).

La relation:

$$\Delta F_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (1)$$

donne la variation de l'énergie libre d'un système chimique porté à la température absolue T; dans cette relation ΔH_T et ΔS_T représentent respectivement la variation d'enthalpie et la variation d'entropie entre l'état final et l'état initial du système.

D'autre part, ΔF_T est relié à la constante d'équilibre K du système par la relation:

$$\Delta F_T = - RT \ln K \quad (2)$$

En combinant ces deux relations nous obtenons:

$$\log K = - \frac{\Delta H_T}{4,575 T} + \frac{\Delta S_T}{4,575} \quad (3)$$

ΔH_T et ΔS_T sont des fonctions de la température reliées à la

chaleur spécifique, que nous écrirons:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (4)$$

par les relations suivantes:

$$\Delta H_T = \int \Delta C_p dT = \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + \Delta d T^{-1} + I_H \quad (5)$$

$$\Delta S_T = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta a \ln T + \Delta b T + \frac{1}{2} \Delta c T^2 + \frac{1}{2} \Delta d T^{-2} + I_S \quad (6)$$

I_H et I_S sont deux constantes d'intégration déterminées par les conditions standards:

$$I_H = \Delta H_o - 298 \Delta a - \frac{1}{2} (298)^2 \Delta b - \frac{1}{3} (298)^3 \Delta c - \frac{\Delta d}{298}$$

$$\text{et } I_S = \Delta S_o - \Delta a \ln 298 - 298 \Delta b - \frac{1}{2} (298)^2 \Delta c - \frac{\Delta d}{298^2}$$

En introduisant ces valeurs dans les relations (5) et (6) nous obtenons:

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \Delta a (T-298) + \frac{1}{2} \Delta b (T^2-298^2) + \frac{1}{3} \Delta c (T^3-298^3) + \Delta d \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_o + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b (T-298) + \frac{1}{2} \Delta c (T^2-298^2) + \frac{1}{2} \Delta d \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

En introduisant ces expressions dans la relation (3) nous aurons:

$$\log K = - \frac{\Delta H_o}{4,575 T} + \frac{\Delta S_o}{4,575} + \Delta a f_1(T) + \Delta b f_2(T) + \Delta c f_3(T) + \Delta d f_4(T)$$

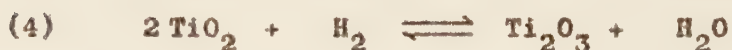
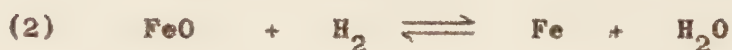
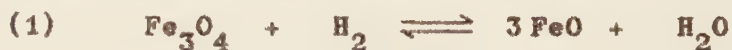
" On peut donc considérer cette relation comme étant la résultante d'équations composantes relatives à chacun des corps constituant le système, équations dans lesquelles apparaîtront les valeurs thermochimiques propres à chacun des corps."

Finalement les "Facteurs Composants d'Equilibre" seront donnés par:

$$J_T = - \frac{\Delta H_{fo}}{4,575 T} + \frac{S_o}{4,575} + af_1 + bf_2 + cf_3 + df_4$$

1.2.2. Calcul des constantes d'équilibre en fonction de la température pour la réduction des oxydes de fer et de TiO_2 par l'hydrogène.

Soient les quatre équations d'équilibre qui nous intéressent:



Dans chacune de ces équations, la constante d'équilibre K_i est représentée par le rapport:

$$K_i = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

et le pourcentage d'hydrogène dans la phase gazeuse est, à l'équilibre:

$$\% H_2 = \frac{100}{1 + K_i}$$

Les tableaux I à IV sont les tableaux de calculs de K_i et du pourcentage d'hydrogène en partant des valeurs des facteurs composants d'équilibre donnés par MAURIS (22).

La figure 3 représente le diagramme de réduction des oxydes de fer et de TiO_2 par l'hydrogène. Comme nous le verrons plus loin seul la réduction de TiO_2 en Ti_2O_3 serait possible dans les conditions expérimentales que nous utilisons.

TABLEAU I: % H₂ à l'équilibre pour $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$.

T°K.	400°	600°	800°	1 000°	1 200°	1 400°	1 600°
3 FeO	114,345	80,574	64,419	55,179	49,326	45,366	42,576
H ₂ O	41,473	31,236	26,281	23,408	21,567	20,304	19,398
Σ (2)	155,818	111,810	90,690	78,587	70,893	65,670	61,974
Fe ₃ O ₄	154,657	106,531	83,884	70,893	62,663	57,110	53,211
H ₂	6,855	7,103	7,356	7,587	7,794	7,979	8,148
Σ (1)	161,512	113,634	91,240	78,480	70,457	65,089	61,359
log K	-5,694	-1,824	-0,550	+0,107	+0,436	+0,581	+0,615
K	2,0.10 ⁻⁶	0,0150	0,2820	1,2800	2,7300	3,8100	4,1210
% H ₂	100 %	98,52 %	78,00 %	43,86 %	26,81 %	20,79 %	19,53 %

TABLEAU II: % H₂ à l'équilibre pour $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$.

T°K	400°	600°	800°	1 000°	1 200°	1 400°	1 600°
Fe	1,461	1,692	1,955	2,212	2,466	2,708	2,921
H ₂ O	41,473	31,336	26,281	23,408	21,567	20,304	19,398
Σ (2)	42,934	32,928	28,236	25,620	24,033	23,012	22,319
FeO	38,115	26,856	21,473	18,393	16,442	15,122	14,192
H ₂	6,855	7,103	7,356	7,587	7,794	7,979	8,148
Σ (1)	44,970	33,959	28,829	25,980	24,236	23,101	22,340
log K	-2,036	-1,031	-0,593	-0,360	-0,203	-0,089	-0,021
K	0,0092	0,0930	0,2553	0,4365	0,6266	0,8417	0,9529
% H ₂	99,09 %	91,49 %	79,66 %	69,61 %	61,48 %	54,30 %	51,21 %

TABEAU III: % H₂ à l'équilibre pour $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$

T°K.	400°	600°	800°	1 000°	1 200°	1 400°	1 600°
3/4 Fe	1,096	1,269	1,466	1,659	1,849	2,031	2,161
H ₂ O	41,473	31,236	26,281	23,408	21,567	20,304	19,398
Σ (2)	42,569	32,505	27,747	25,067	23,416	22,335	21,589
$\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4$	38,664	26,633	20,971	17,723	15,666	14,277	13,303
H ₂	6,855	7,103	7,356	7,587	7,794	7,979	8,148
Σ (1)	45,519	33,736	28,327	25,310	23,460	22,256	21,451
log K	-2,950	-1,231	-0,580	-0,243	-0,044	+0,079	+0,138
K	0,0011	0,0580	0,2630	0,5715	0,9037	1,1959	1,3740
% H ₂	99,89 %	94,90 %	79,18 %	63,63 %	52,53 %	45,56 %	42,12 %

TABEAU IV: % H₂ à l'équilibre pour $2\text{TiO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

T°K.	400°	600°	800°	1 000°	1 200°	1 400°	1 600°
Ti ₂ O ₃	204,844	139,030	106,770	87,797	75,403	66,687	60,295
H ₂ O	41,473	31,236	26,281	23,408	21,567	20,304	19,398
Σ (2)	246,317	170,266	133,051	111,205	96,970	86,991	79,693
2 TiO ₂	243,676	165,330	127,178	104,000	89,106	78,654	70,943
H ₂	6,855	7,103	7,356	7,587	7,794	7,979	8,148
Σ (1)	250,531	172,433	134,534	111,587	96,900	86,633	79,091
log K	-4,214	-2,167	-1,483	-0,382	+0,070	+0,353	+0,607
K	6,1.10 ⁻⁵	0,0068	0,0329	0,4150	1,1750	2,2500	4,3450
% H ₂	100 %	99,32 %	96,81 %	70,67 %	45,98 %	30,77 %	19,03 %

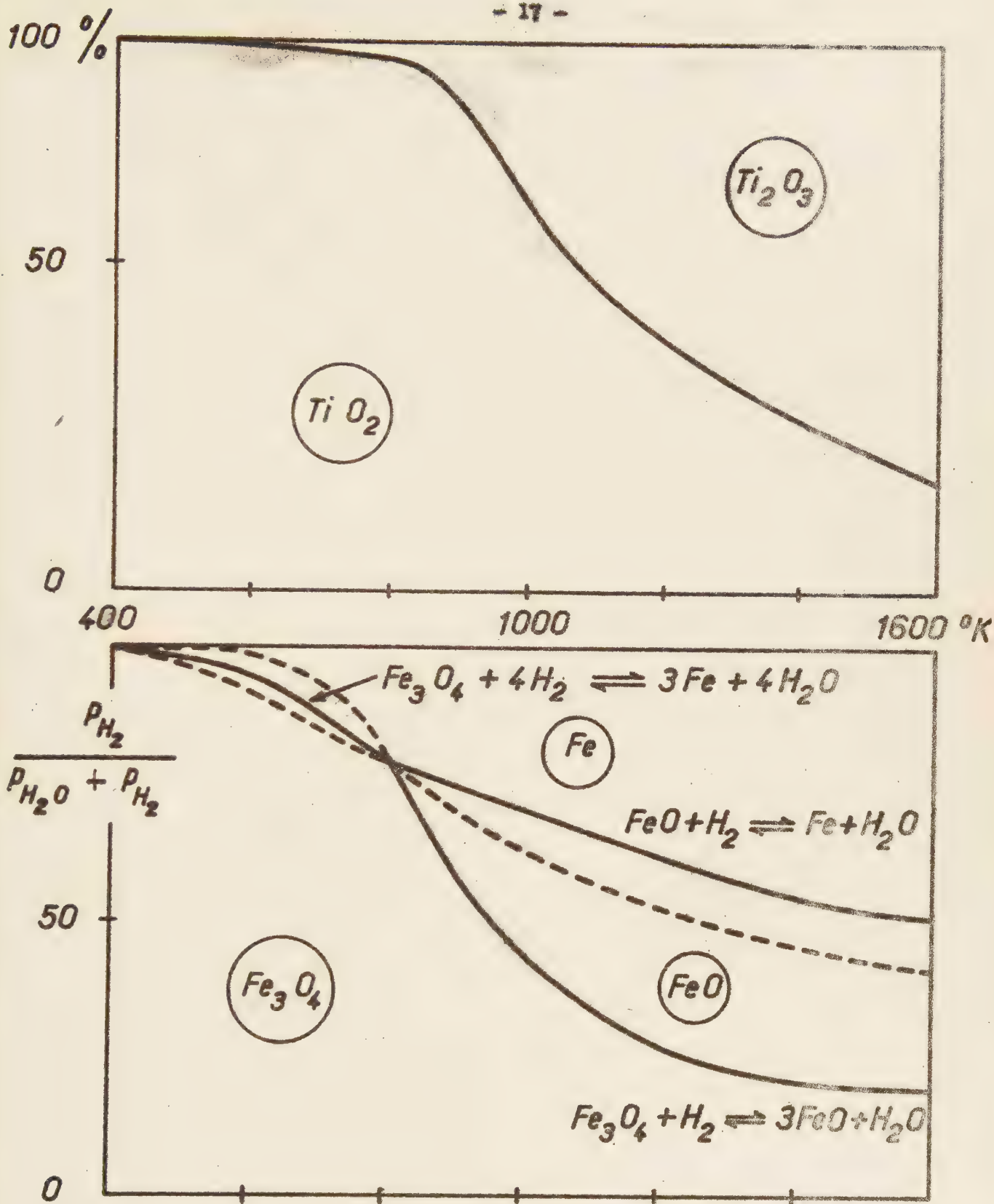


Fig. 3: Diagrammes de réduction des Oxydes de fer et de TiO_2

2. Description de l'appareillage.

La figure 4 représente un schéma d'ensemble du montage utilisé. Son principe est semblable à celui décrit par MARION (23). Il se compose essentiellement de trois parties:

1. Le four laboratoire;

2. Le saturateur;

3. Un dispositif de vannes permettant de remplacer le courant gazeux hydrogène + vapeur d'eau par un courant de gaz inerte (azote ou argon).

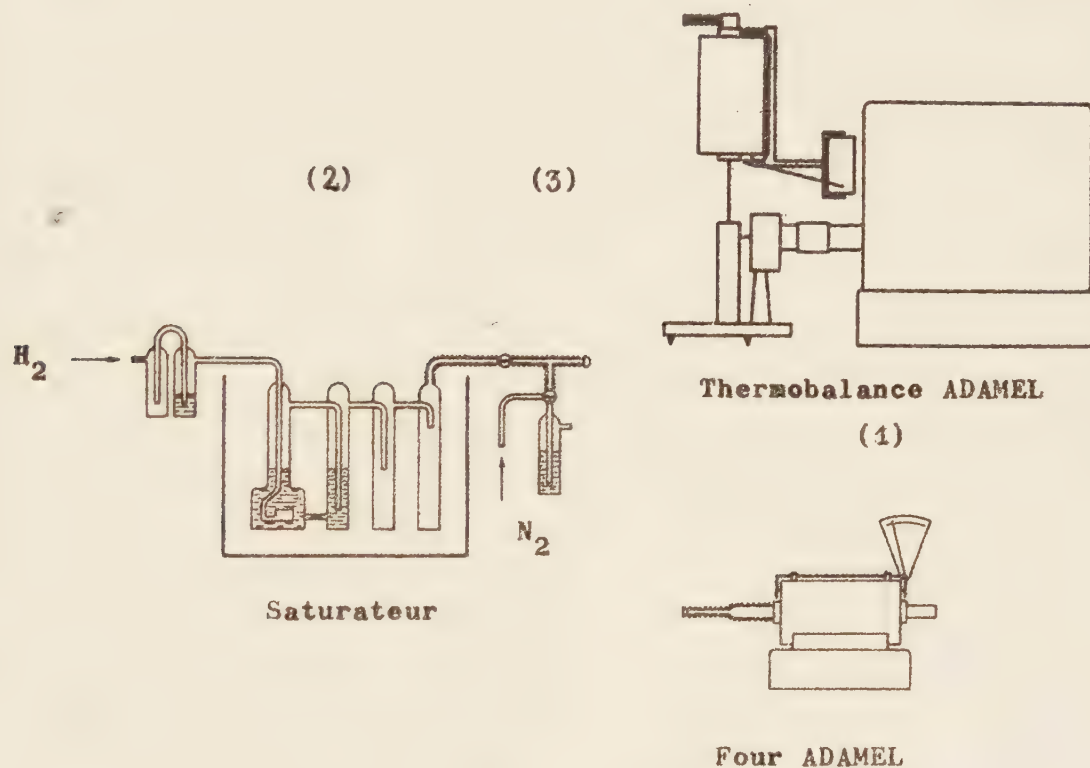


Fig. 4: Schéma l'ensemble du montage.

2.1. Le Four Laboratoire.

Deux types de fours ont été utilisés.

2.1.1. Le four utilisé est du type "ADAMEL - à régulation à température constante" placé horizontalement. Il est traversé par un tube en mullite au bout du quel est soudé un rodage en pyrex du type

"Rotulex", ce qui permet d'avoir une possibilité de démontage des diverses parties du montage.

La nacelle en nickel, qui contient l'échantillon, est reliée à l'extrémité libre du four par un fil rigide en acier réfractaire; celui-ci permet l'introduction et le retrait de la nacelle du four.

2.1.2. Dans une autre série d'expériences, il nous a semblé intéressant de pouvoir suivre les variations de masse de l'échantillon au cours de la réduction; aussi avons nous utilisé le four laboratoire d'une thermobalance "ADAMEL", muni de sa cloche en verre de silice pour expériences en atmosphères contrôlées. Le raccordement de la cloche au reste du montage se fait par l'intermédiaire d'un tube souple en "Rhodorsil" qui supporte des températures de l'ordre de 150 à 200°C.

L'échantillon est contenu dans un creuset en porcelaine prévu pour les essais à la thermobalance.

2.2. Le saturateur.

La pression partielle d'hydrogène est fixée au moyen d'un saturateur à température constante. La figure 5 est une photographie du saturateur sorti de son enceinte thermostatée.

Sur la figure 4 le montage en pyrex est représenté déployé pour faciliter la compréhension. En réalité les quatre vases sont disposés en carré afin d'en réduire l'encombrement. Il a ainsi été possible d'utiliser une cuve cylindrique en pyrex, d'une contenance de 4 litres comme enceinte thermostatée. Son isolation est faite à la bourre d'amiante. Le liquide utilisé dans la cuve est du type "Ultratherm LAUDA".

La température est réglée par un thermomètre à contact "JUMO vertex" et le chauffage par une résistance d'une puissance de 500 Watts.

L'alimentation en eau se fait par un siphon relié à un réservoir extérieur permettant un contrôle continu du niveau à l'intérieur du saturateur.

La distribution du courant d'hydrogène se fait par une plaque en verre fritté, qui a l'avantage de former des bulles de très faibles dimensions.

Le débit d'hydrogène est fixé à 150 cm^3 par minute à l'aide

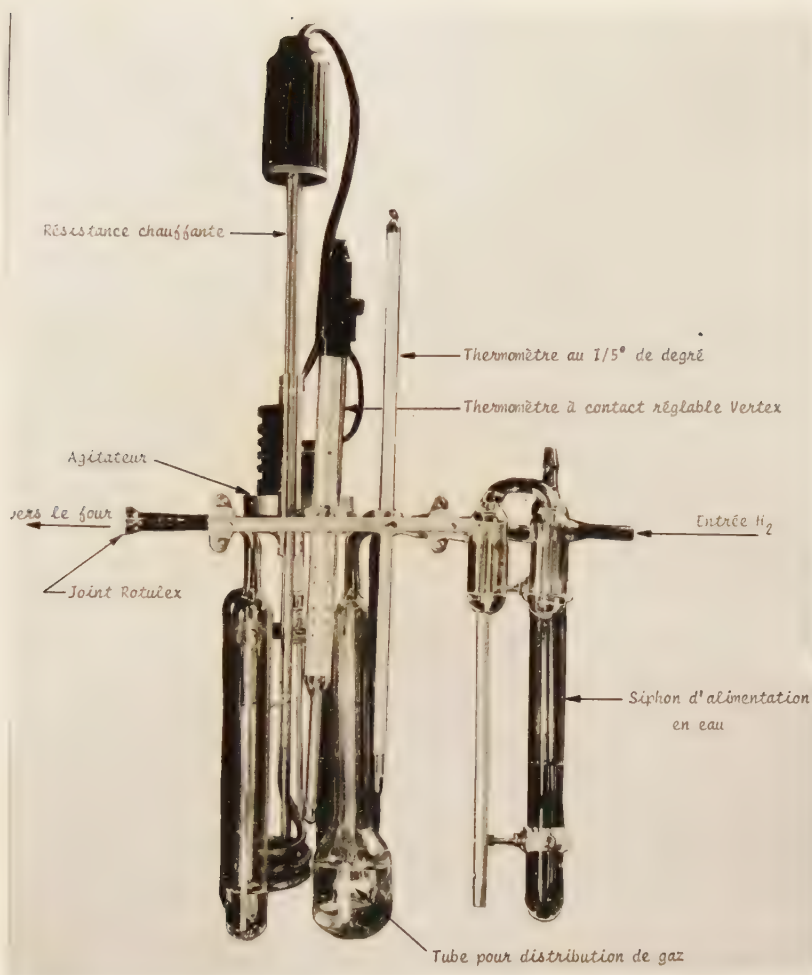


Fig. 5: Photographie du saturateur.

d'un débitmètre "AIR LIQUIDE - Dynamal". Ce dispositif ne donne malheureusement pas satisfaction par suite d'une stabilisation du débit très longue à atteindre. Il serait préférable d'utiliser un débitmètre du type "Rotamètre" muni d'un robinet à pointeau de faible conicité.

L'hydrogène utilisé est de qualité "U"; la pureté garantie par l'Air Liquide est: $H_2 = 99,995 \%$ - La teneur en oxygène est inférieure à 5vpM (parties par Million en volume) - La teneur en eau est également inférieure à 5vpM.

2.3. Dans le but de pouvoir effectuer des recuits ou des refroidissements en atmosphère inerte, nous avons inséré entre le saturateur et le four un ensemble de deux vannes permettant d'arrêter la circulation du mélange hydrogène + vapeur d'eau et de le remplacer par le gaz inerte choisi: Argon ou Azote "U" (Teneur en O_2 inférieure à 5 vpM - Teneur en H_2O inférieure à 5 vpM.).

La jonction entre le saturateur et le four est maintenue à une température supérieure à $100^\circ C$. par un cordon chauffant entourant tous les tubes, afin d'éviter une condensation de l'eau et par là, une modification de la pression partielle d'hydrogène.

Le montage initial comportait en outre un dispositif de trempe qui prolongeait le four laboratoire. A l'extrémité du tube en mullite était soudé un manchon de pyrex de même diamètre, lui-même entouré d'un tube amovible, maintenu à une température supérieure à $100^\circ C$.

Pour effectuer la trempe, il suffisait d'enlever le manchon chauffant, de retirer la nacelle jusque dans la zone extérieure, qui était à ce moment-là refroidie par un filet d'eau froide; on insufflait également un courant d'azote par l'extrémité libre du tube.

Ce dispositif ne s'étant pas avéré indispensable, il n'a pas été conservé dans les montages ultérieurs.

3. Conduite d'une expérience.

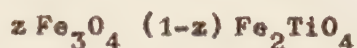
3.1. Préparation de l'échantillon.

Trois processus différents ont été utilisés:

1. Mélange direct des deux oxydes;
2. Coprécipitation par l'ammoniaque de sels, suivie d'une calcination à $1050^\circ C$.

3. Cristallisation dans le borax du mélange $Fe_2O_3 + TiO_2$ pour obtenir la pseudobrookite, qui, par réduction, conduit à l'alvöspinelle.

3.1.1. Des masses d'oxyde ferrique et d'anhydride titanique calculées à priori de manière à obtenir les titanomagnétites:



avec les valeurs de $z = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ et 1 sont mélangées par broyage dans un mortier en agathe pendant 20 à 30 minutes. Au bout de ce temps on peut considérer avoir atteint une bonne homogénéité.

Les produits de départ sont:

- L'oxyde ferrique "MERCK" qualité "pro analysi" dont le certificat de garantie est le suivant:

Teneur.....min.99	%	Azote total (N).....	max.0,005 %
Matières solubles		Silicates (SiO_2).....	max.0,005 %
dans l'eau.....max.	0,02 %	Plomb (Pb).;.....	max.0,001 %
Matières insolubles		Nickel (Ni).....	max.0,001 %
dans l'acide		Manganèse (Mn).....	max.0,005 %
chlorhydrique.....max.	0,01 %	Zinc (Zn).....	max.0,005 %
Chlorures (Cl).....max.	0,01 %	Magnésium (Mg).....	max.0,03 %
Sulfates (SO_4).....max.	0,01 %	Calcium (Ca).....	max.0,05 %

- L'anhydride titanique "MERCK" qualité "LAB" dont l'analyse type est la suivante:

Teneur en TiO_2	99	%	Fer (Fe)	0,005 %
Matières hydro-			Métaux lourds	
solubles	0,3	%	en Pb	0,001 %
Chlorures (Cl)	0,01	%	Arsenic (As)	0,0002%

3.1.2. Dans une autre série d'expériences il nous a semblé que l'homogénéité de l'échantillon serait meilleure, s'il était préparé par coprécipitation par l'ammoniaque de sels, suivie d'une calcination à haute température.

Par suite de l'hydrolyse spontanée du tétrachlorure de titane en présence de la vapeur d'eau que contient l'air, nous avons fait l'analyse chimique des mélanges d'oxydes obtenus pour déterminer la valeur du paramètre z auquel conduira la réduction.

L'étude aux Rayons X a été faite sur les produits obtenus.

a). Coprécipitation. Les produits de départ sont le perchlorure de fer, le tétrachlorure de titane et l'ammoniaque.

- Le perchlorure de fer était de qualité "PROLABO R.P." en solution dont les impuretés en % maximales sont:

Acidité libre (en HCl) .. 0,3000	NH ₄ 0,0020
Métaux lourds (en Pb) ... 0,0030	Cl libre 0,0010
Non précipitables par l'am-	Oxychlorure essai négatif
moniaque (en sulfates). 0,0500	SO ₄ 0,0050
Zn 0,0020	NO ₃ 0,0020
Fe ²⁺ 0,0030	PO ₄ 0,0020
Fe colloïdal essai négatif	As 0,0005
Ba essai négatif	

- Le tétrachlorure de titane était de qualité "PROLABO pur" dont l'analyse n'est pas donnée.

- L'ammoniaque était de qualité "PROLABO R.P." en solution de densité $d = 0,90$ dont les impuretés en % maximales sont:

Résidu à 100° 0,0020	SO ₄ 0,0002
Métaux lourds (en Pb) .. 0,0002	SH essai négatif
Fe 0,000025	PO ₄ 0,0002
Ca 0,0002	CO ₃ 0,0002
Cl 0,0001	

Les sels sont mélangés dans un récipient par un agitateur magnétique et l'ammoniaque est ajoutée goutte à goutte jusqu'à réaction

alcaline persistante au papier indicateur. La solution contenant le précipité d'hydroxydes obtenue, est portée à ébullition puis filtrée. Le précipité d'hydroxydes est lavé, séché à l'étuve puis calciné à 1 050° afin de récupérer le mélange des oxydes.

b). Analyse chimique. Le mélange des oxydes obtenu est analysé par la méthode décrite par Mme BLANCHET et M. MALAPRADE (23).

- Mise en solution: 500 mg d'oxydes sont attaqués dans une capsule en platine par 5 ml de SO_4H_2 concentré et 40 ml de FH à 40 %. On évapore jusqu'à fumées blanches, on laisse refroidir. On ajoute 2 g environ d'acide borique en poudre et 5 ml de SO_4H_2 concentré. L'acide borique aide l'élimination de HF. On retourne aux fumées blanches pendant environ une demi-heure. On laisse refroidir et reprend par l'eau distillée en bécher de 600 ml. On fait bouillir jusqu'à l'obtention d'une solution claire. Refroidir, amener à 500 ml. On conduit une attaque à blanc dans les mêmes conditions, afin de pouvoir réaliser des essais à blanc (solution B).

- Dosage de Fe_2O_3 : Prélever 50 ml de la solution obtenue dans un erlenmeyer de 500 ml.

Ajouter: - 5 ml de SO_4H_2 à 50 % en volumes

- 2 à 3 gouttes de réactif arsénio-tugatique

Verser goutte à goutte une solution de TiCl_3 environ N/40 dans HCl à 30 % jusqu'au virage bleu

Revenir juste en arrière avec la solution titrée de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ jusqu'à décoloration de l'indicateur. Tout l'excès de TiCl_3 est ainsi oxydé.

Ajouter 5 ml de PO_4H_3 concentré

Ajouter 3 ou 4 gouttes d'une solution de diphenylamine sulfonate de Baryum

Titrer avec la solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ à 1,75 g par litre (dont 1 ml correspond à 2 mg de Fe) jusqu'au virage violet.

Pour avoir la teneur en Fe_2O_3 on multiplie le nombre de ml de la solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ par 1,428.

- Dosage de TiO_2 : On effectue à 425 m μ la colorimétrie du complexe que TiO_2 forme avec l'eau oxygénée.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, prélever 10 ou 20 ml de la solution (suivant la teneur plus ou moins forte en TiO_2).

Ajouter: - 2 ml de PO_4H_3 concentré
- 25 ml de SO_4H_2 à 50 % en volume
- 3 ml de H_2O_2 à 20 volumes

Ajuster à 100 ml avec de l'eau distillée et bien agiter. Effectuer la colorimétrie à 425 m μ avec une cuve de 5 cm d'épaisseur (Spectrophotomètre Jean et Constant - PROLABO).

L'étalonnage se fait avec 10 et 30 ml d'une solution étalon à 0,04 mg de TiO_2 par ml.

On détermine le coefficient:

$$n = \frac{\text{nombre de mg de } TiO_2}{\text{nombre de divisions du colorimètre}}$$

Prendre la moyenne des deux coefficients trouvés. Si k est le nombre de divisions du colorimètre correspondant à un échantillon, sa teneur en TiO_2 est:

$$TiO_2 \% = 1,25 \times n \times k$$

c). Analyse aux Rayons X. Les clichés Debye-Scherrer ont été effectués sur ces mélanges d'oxydes.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V: Echantillons préparés par coprécipitation.

Numéro			0.20	2.18	4.16	6.14	8.12	
z choisi au départ			0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	
Préparation	Départ	Sol. FeCl_3	645,44 g	221,82 g	258,11 g	314,57 g	225,85 g	
		TiCl_4	100,00 g	25,00 g	20,00 g	15,00 g	5,00 g	
	Fe_2O_3	Masse	87,38 g	30,03 g	34,95 g	42,59 g	30,58 g	
		Masse %	67,47 %	74,06 %	80,58 %	87,08 %	93,56 %	
		Molécules %	50,93 %	58,82 %	67,49 %	77,13 %	87,91 %	
	TiO_2	Masse	42,12 g	10,52 g	8,42 g	6,32 g	2,11 g	
		Masse %	32,53 %	25,94 %	19,42 %	12,92 %	6,44 %	
		Molécules %	49,07 %	41,18 %	32,51 %	22,87 %	12,09 %	
	z		0,0186	0,1764	0,3498	0,5426	0,7582	
	Analyse chimique	Fe_2O_3	Masse %	64,93 %	74,53 %	80,73 %	86,67 %	93,15 %
			Molécules %	49,12 %	60,83 %	68,49 %	76,54 %	87,63 %
		TiO_2	Masse %	33,65 %	24,01 %	18,59 %	13,29 %	6,58 %
			Molécules %	50,88 %	39,17 %	31,51 %	23,46 %	12,37 %
		z (x)		-0,0176	0,2166	0,3698	0,5608	0,7526
Etude aux Rayons X		Phases en (xx)	Pseudobr.	Pseudobr. + Hématite	Pseudobr. + Hématite	Hématite + Pseudobr.	Hématite + Pseudobr.	
	+ Hématite							
	Présences	+ Rutile						

(x) Le changement de signe de z pour 0.20 (-0,0176) signifie que le mélange est plus riche en titane que prévu.

(xx) Les phases sont citées dans l'ordre de l'importance avec laquelle elles apparaissent sur le cliché RX. Les phases soulignées sont prépondérantes.

3.1.3. La pseudobrookite conduit par réduction à la formation d'ulvöspinelle (le rapport Fe/Ti étant le même). Aussi avons nous pensé préparer la pseudobrookite sous forme cristallisée et de la soumettre à la réduction.

Un mélange équimoléculaire de Fe_2O_3 et de TiO_2 de qualité MERCK a été mélangé avec du borax anhydre MERCK qualité "pro analysi" dont le certificat de garantie est le suivant:

Teneur en	%	Sulfates (SO_4)	max. 0,005 %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (par		Phosphates (PO_4)...	max. 0,002 %
acidimétrie)..... min. 99	%	Métaux lourds	
Matières insolubles		(en Pb).....	max. 0,002 %
dans l'eau..... max. 0,01	%	Fer (Fe).....	max. 0,001 %
Chlorures (Cl)..... max. 0,001	%	Calcium (Ca).....	max. 0,005 %

La poudre obtenue est placée dans une nacelle de platine que l'on dispose au centre d'un four ADAMEL. On chauffe progressivement jusqu'à 1 000°C. puis on refroidit lentement.

La nacelle retirée du four contient une masse polycristalline que l'on attaque par de l'acide nitrique 3N à chaud, qui dissout le borax. Il reste une poudre de cristaux bien formés qu'on lave à l'eau bouillante et que l'on fait sécher.

Pour un rapport p du poids d'oxydes au poids de borax égal à 0,5 on obtient de belles aiguilles de pseudobrookite pouvant avoir jusqu'à 3 millimètres de long.(REITHLER - (25)).

Ces cristaux sont soumis à la réduction, après broyage au mortier d'agate.

3.2. Réduction.

Une certaine masse d'échantillon (0,5 à 2g) préparé par l'une des trois méthodes ci dessus, est placée dans la nacelle (en nickel ou en porcelaine), qui est introduite dans le four laboratoire. Le four est tout d'abord balayé par un courant d'azote, puis quand la

température est atteinte (800°C. le plus souvent), on fait démarrer la réduction en remplaçant le courant d'azote par le mélange $H_2 + H_2O$; La température du saturateur est choisie de manière à ce que la pression partielle d'hydrogène conduise la réduction des oxydes dans le domaine choisi. Pour les valeurs de z élevées, la pression partielle d'hydrogène est choisie plus faible (température du saturateur plus élevée) que dans le cas de l'ulvöspinelle où tout le fer ferrique doit être réduit en fer ferreux.

Remarquons ici, que les conditions de réduction utilisées ne réduisent pas TiO_2 . En effet, des essais ont été effectués sur l'anhydride titanique dans les conditions de réduction les plus poussées; aucune perte de masse n'a pu être mise en évidence et le cliché de rayons X ne laisse apparaître aucune modification de structure ou de composition.

3.3. Refroidissement.

Le refroidissement s'effectue soit par trempe soit par abaissement lent de la température; dans les deux cas il se fait sous atmosphère inerte.

3.4. Contrôle des phases obtenues.

3.4.1. Etude aux rayons X. Les produits obtenus sont analysés aux rayons X, tant pour le contrôle de leur pureté que pour la détermination du paramètre de la maille de la phase spinelle obtenue.

Cette étude s'effectue sur clichés Debye-Scherrer. La chambre utilisée, fabriquée par les Etablissements BEAUDOUIN, permet de faire deux clichés juxtaposés. Aussi, avons nous fait dans chaque cas, un cliché de référence dans la partie inférieure (magnétite synthétique) et le cliché de la substance dans la partie supérieure. La figure 6 représente la moitié d'un tel cliché.

Le tableau VI. donne le dépouillement du cliché.

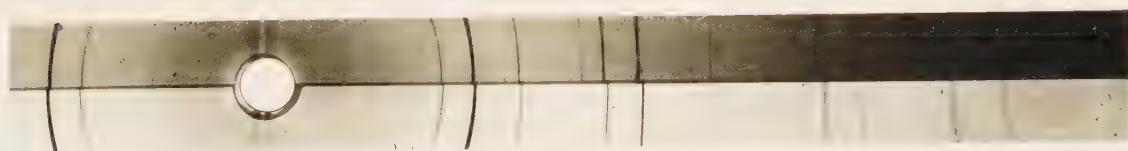
TABEAU VI. Dépouillement d'un cliché de Rayons X.

Raie	Subst.	L	L'	Δ	d _{réf.}	θ _{réf.}	θ	d	a
111	100-06	231,45	202,65	28,80	4,847	10,63			
	20-11	231,35	202,75	28,60			10,55	4,8852	8,4617
220	100-06	240,70	193,40	47,30	2,968	17,54			
	20-11	240,55	193,60	46,95			17,41	2,9894	8,4552
311	100-06	244,95	189,15	55,80	2,531	20,69			
	20-11	244,70	189,45	55,25			20,49	2,5552	8,4748
222	100-06	246,25	187,90	58,35	2,424	21,65			
	20-11	245,95	188,15	57,80			21,44	2,4465	8,4749
400	100-06	251,00	183,10	67,90	2,099	25,22			
	20-11	250,60	183,45	67,15			24,94	2,1212	8,4848
422	100-06	259,35	174,75	84,60	1,714	31,45			
	20-11	258,85	175,25	83,60			31,08	1,7326	8,4880
333	100-06	262,25	171,85	90,40	1,616	33,60			
	20-11	261,65	172,40	89,25			33,17	1,6346	8,5031
440	100-06	266,85	167,20	99,65	1,484	37,06			
	20-11	266,20	167,90	98,30			36,56	1,5016	8,4944
620	100-06	273,95	160,05	113,90	1,327	42,36			
	20-11	273,15	160,85	112,30			41,76	1,3428	8,4927
533	100-06	276,55	157,50	119,05	1,280	44,33			
	20-11	275,65	158,40	117,25			43,65	1,2958	8,4971
622	100-06	277,45	156,60	120,85	1,266	44,95			
	20-11	276,45	157,55	118,90			44,22	1,2825	8,5072
444	100-06	280,90	153,20	120,70	1,212	47,56			
	20-11	279,80	154,30	125,50			46,73	1,2283	8,5099
	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
840	100-06	314,05	120,05	194,00	0,939	72,36			
	20-11	310,85	123,05	187,80			70,03	0,9517	8,5123

Paramètre de la substance: $8,497 \pm 0,022$ sur 15 mesures (18 raies)

- o - o - o - o - o -

Rayonnement: Co K α filtre: fer Périmètre: 240 mm. Sub. 20-11



Réf. 100-06

Fig. 6 - Cliché de Rayons X.

ZELLER et BABKINE (26) ont établi, en partant de mesures relevées dans la littérature, une relation entre le paramètre de la maille cristalline des titanomagnétites et leur chimisme exprimé par les variables introduites par AKIMOTO et KATSURA (34):

$$X' = \text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ti}) \quad \text{et} \quad Y' = 32 (\text{Fe} + \text{Ti}) / 0$$

Cette relation s'écrit:

$$a = 6,943 + 0,912 X' + 0,07776 Y' - 0,0551 X' Y'$$

Pour nous ramener dans le diagramme des chimistes, dans lequel les titanomagnétites se placent dans un rectangle (fig.2), nous avons effectué le changement de variable suivant:

$$X = 1 - X' \quad \text{et} \quad Y = 32 / Y'$$

avec

$$X = \text{Ti} / (\text{Fe} + \text{Ti}) \quad \text{et} \quad Y = 0 / (\text{Fe} + \text{Ti})$$

Nous obtenons ainsi la relation suivante:

$$a = 7,855 - 0,912 X + 0,720 \frac{1}{Y} + 1,763 \frac{X}{Y}$$

La figure 7 représente les courbes "paramètre cristallin constant", dans le rectangle $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_{4,5} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

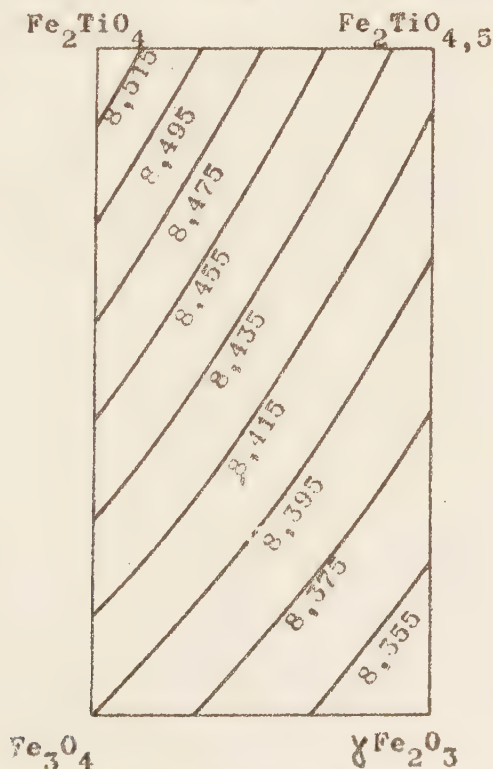


Fig. 7 - Courbes "paramètre cristallin constant" en fonction de X et Y.

3.4.2. Etude microscopique.

Les échantillons obtenus par frittage ont été polis, puis observés au microscope polarisant, en lumière réfléchie.

3.4.3. Etude à la microsonde électronique.

Dans le cas des échantillons frittés nous avons effectué l'analyse à la microsonde électronique de Castaing. Ces analyses sont corrigées par la méthode dont le principe est donné dans une Note aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences (ZELLER, REITHLER et al. - (27)). Les calculs sont effectués sur l'ordinateur de l'Institut de Calcul Automatique de la Faculté des Sciences de NANCY, à l'aide de programmes originaux de C. et F. ZELLER. (28).

Dans le chapitre suivant nous présenterons les résultats auxquels nous avons aboutis.

CHAPITRE IV.

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X E T I N T E R P R E T A T I O N S .

Quatre séries d'expériences différentes ont été effectuées. Dans le cas des trois premières, nous avons suivi la méthode générale indiquée au chapitre précédent; dans la quatrième nous avons repris la méthode au borax citée pour la préparation de la pseudobrookite, en l'adaptant aux nécessités de la réduction.

1. Utilisation du four horizontal.

Nos premières expériences avaient été effectuées avec le montage simple, le four laboratoire étant horizontal (partie inférieure de la figure 4). Ce montage nous a permis d'obtenir la série complète de titanomagnétites.

Partant d'échantillons obtenus par mélange d'oxydes et en les réduisant par des mélanges $H_2 + H_2O$ de composition bien déterminée, nous avons obtenu une série de titanomagnétites dont les paramètres cristallins varient de manière continue.

Les résultats de l'étude de ces substances ont été publiés dans une Note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - REITHLER et BOLFA (19).

Le tableau VII. résume les résultats.

Les clichés de rayons X nous ont permis de déterminer la na-

ture des phases en présence et de déterminer leurs paramètres.

- Pour la titanomagnétite, nous nous reportons à la figure 7 pour déterminer, à partir du paramètre cristallin, la valeur de X de laquelle nous déduisons la valeur de z .

- Pour les autres phases présentes, nous nous reportons aux travaux suivants:

- MARION (23) pour l'étude du FeO formé.

En effet cet auteur donne la variation du paramètre du protoxyde de fer en fonction de sa composition; elle peut être représentée par l'équation suivante:

$$\% Fe = 52,08 a - 147,76$$

- REITHLER (25) et REITHLER et BOLFA (29) pour l'étude de la phase rhomboédrique du type ferri-ilménite.

TABLEAU VII. Résultats concernant la série de titanomagnétites obtenue.

Numéro		80-01	60-01	40-01	20-01	00-01
z au départ		0,8	0,6	0,4	0,2	0
Phases en présence	Phases	Titanomagn.	Titanomagn.	Titanomagn.	Titanomagn.	Titanomagn.
		+ FeO	+ FeO	+ FeO	+ FeO	+ $FeTiO_3$
Titanomagn.	a	8,448	8,463	8,487	8,514	8,528
	X dét.	0,130	0,167	0,225	0,291	0,325
	z réel	0,610	0,499	0,325	0,127	0,025
	Rendement	51,3 %	79,8 %	88,8 %	91,6 %	
Phase sec.	a'	4,292	4,293	4,296	4,300	Ilménite
	Fe %	75,77%	75,82%	75,98%	76,18%	
	x	0,104	0,102	0,093	0,082	
	Formule	$Fe_{0,896}O$	$Fe_{0,898}O$	$Fe_{0,907}O$	$Fe_{0,918}O$	$FeTiO_3$

Remarque: Le rendement en %, en titanomagnétite est donné par le rapport du z de départ au z réel, multiplié par 100.

2. Utilisation de la thermobalance.

Dans le double but d'étudier le mécanisme des réactions de réduction au cours desquelles se forment les titanomagnétites et de pouvoir contrôler la perte de masse de façon précise, il nous a semblé intéressant d'utiliser comme four laboratoire celui d'une thermobalance. Nous avons utilisé pour cela le montage représenté sur la partie supérieure de la figure 4.

2.1. Etude du mécanisme de la réduction. Nous avons enregistré la courbe de variation de la masse du mélange d'oxydes soumis à la réduction.

La figure 8 reproduit cette courbe.

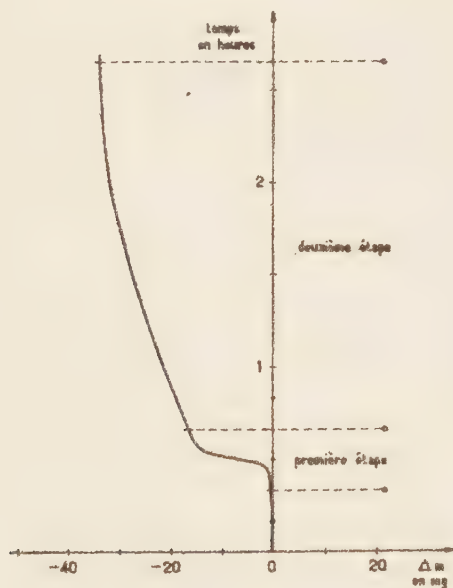


Fig.8 - Variation de la masse en fonction du temps.

L'analyse de cette courbe permet de mettre en évidence deux phénomènes au cours du processus de réduction.

La réduction du mélange débute après 20 minutes environ, temps nécessaire à l'établissement de l'atmosphère réductrice à l'intérieur du tube laboratoire.

La première étape de la réduction, d'une durée d'environ 20 minutes également, conduit à une diminution de masse d'environ 16,5 mg pour une masse d'oxydes au départ de 498 mg. Cette perte de masse correspond approximativement à la réduction du mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ en une solution solide de formule $\text{Fe}_2\text{TiO}_{4,5}$. Cette substance est soit une ferri-ilménite $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{FeTiO}_3$ avec $x = 1/3$, soit la substance hypothétique que nous appelons ulvöspinelle oxydée si elle est de structure spinelle.

La deuxième étape, beaucoup plus longue, d'une durée d'environ deux heures, pendant laquelle la diminution de masse est continue, conduit à la réduction totale de tout le fer ferrique en fer ferreux (33 mg), ce qui correspond à la formation de l'ulvöspinelle.

Ces résultats ont fait l'objet d'une Note aux Comptes Rendus à l'Académie des Sciences. - REITHLER et BOLFA (20).

2.2. Etude des phases intermédiaires. En suivant la perte de masse de l'échantillon il nous a été possible d'arrêter la réduction avant d'avoir atteint la phase titanomagnétite et d'étudier ainsi la composition et la structure des phases intermédiaires.

Il nous a ainsi été possible de préparer quatre phases intermédiaires entre l'ulvöspinelle et l'ulvöspinelle oxydée. Le tableau VIII résume les résultats que nous avons obtenus.

Par suite de la faible variation du paramètre cristallin et du manque de précision de sa détermination, qui est néanmoins faite à 0,2 % près, il est difficile de donner la constitution exacte des "titanomagnétites généralisées" formées. D'autres mesures de grandeurs physiques pourraient éventuellement améliorer ce point. Ces mesures n'ont malheureusement pas pu être effectuées.

TABLEAU VIII. "Titanomagnétites généralisées".

Numéro	00-27	00-28	00-29	00-30
Masse au départ	2 000,20 mg	2 000,20 mg	2 000,45 mg	2 000,20 mg
Δm en mg	85,63 mg	80,95 mg	95,70 mg	90,80 mg
Δm en %	4,28 %	4,05 %	4,78 %	4,54 %
Formule	$Fe_2TiO_{4,35}$	$Fe_2TiO_{4,39}$	$Fe_2TiO_{4,28}$	$Fe_2TiO_{4,32}$
Paramètre $\bar{A}$	8,450	8,432	8,480	8,490
Incertitude	$\pm 0,010$	$\pm 0,012$	$\pm 0,012$	$\pm 0,020$
Formules limites	$Fe_2TiO_{4,31}$ $Fe_2TiO_{4,42}$	$Fe_2TiO_{4,39}$ $Fe_2TiO_{4,50}$	$Fe_2TiO_{4,14}$ $Fe_2TiO_{4,27}$	$Fe_2TiO_{4,09}$ $Fe_2TiO_{4,22}$

Le seul fait remarquable dans cette série d'échantillons est constitué par la variation continue du paramètre cristallin parallèlement à la variation de la perte de masse observée lors de la réduction.

3. Frittages.

Dans une autre série d'expériences, nous avons tenté de préparer les titanomagnétites, en essayant de réduire les mélanges d'oxydes préalablement comprimés sous forme de pastilles.

3.1. Préparation. 1 g de chacun des cinq mélanges d'oxydes obtenus par coprécipitation sont comprimés sous forme de pastilles. La pression appliquée à l'aide d'une presse Brinell, était de 3 000 kg par cm^2 .

Ces pastilles sont disposées dans le four laboratoire, puis soumises à la réduction pendant trois jours. Le refroidissement a été effectué sous atmosphère inerte.

La perte de masse contrôlée par pesée de la pastille avant et après réduction laisse apparaître une diminution de masse correspondant à la formation de la titanomagnétite, à l'exception de l'échantillon 80-03 pour lequel la perte de masse a été trop élevée (7,5 % au lieu de 4 %).

3.2. Etude aux rayons X. L'étude aux rayons X nous a permis de vérifier la nature des phases obtenues et de déterminer le paramètre cristallin de la titanomagnétite formée.

Le tableau IX - 1 donne les résultats de cette étude.

TABEAU IX - 1: Etude aux rayons X des frittages.

Numéro	00-23	20-11	40-14	60-05	80-03
z au départ	-0,0176	0,2166	0,3698	0,5608	0,7526
Phases en présences	Titanomagn. + ilménite	Titanomagn.	Titanomagn.	Titanomagn.	Titanomagn. + FeO
Paramètre a	8,525	8,497	8,482	8,466	8,460
Incertitude	$\pm 0,010$	$\pm 0,020$	$\pm 0,016$	$\pm 0,016$	$\pm 0,015$
Valeurs limites de z	0 0,115	0,15 0,40	0,24 0,48	0,365 0,60	0,415 0,635

Au vu de ces résultats, il semblerait que les échantillons 20-11, 40-14 et 60-05 soient homogènes. Le paramètre z, quoiqu'étant donné avec une grande imprécision, cadre bien avec sa valeur de départ, sauf dans le cas de l'échantillon 00-23 pour lequel il est plus fort (l'ilménite formée appauvrit la titanomagnétite en titane) et de l'échantillon 80-03 pour lequel il est plus faible (le FeO formé enrichit la titanomagnétite en titane).

3.3. Etude au microscope. Les échantillons obtenus par frittage ont l'avantage de pouvoir être polis et observés au microscope polarisant en lumière réfléchie.

L'examen des cinq sections polies faites sur ces frittages, confirme les résultats de l'étude aux rayons X sauf en ce qui concerne l'échantillon 80-03.

En effet, l'observation au microscope de l'échantillon 00-23 révèle la présence de deux phases: des grains isotropes de teinte "saumon" sont entourés de zones anisotropes dont la couleur est gris-blanchâtre. Ces deux phases correspondent à l'ulvöspinelle cubique (isotrope) et à l'ilménite rhomboédrique (anisotrope).

Les échantillons 20-11, 40-14 et 60-05 paraissent homogènes; ils sont isotropes et présentent donc les caractères des titanomagnétites.

L'échantillon 80-03 ne laisse apparaître qu'une seule phase isotrope, qui doit être la titanomagnétite. Le FeO décelé aux rayons X étant de structure cubique, est isotrope; sa différenciation ne peut donc pas se faire par ce caractère optique.

3.4. Etude à la microsonde électronique.

Du fait que nous disposions d'échantillons polis, il nous a paru intéressant d'analyser les phases obtenues à la microsonde électronique de Castaing. Seuls les échantillons 00-23, 40-14, 20-11 et 60-05 ont pu être étudiés, la préparation de l'échantillon 80-03 n'ayant pas réussi.

3.4.1. Mesure des concentrations. Les mesures des concentrations apparentes ont été effectuées sur les quatre sections polies, après métallisation. Les témoins utilisés étaient le fer et le titane à l'état métallique et la pseudobrookite obtenue synthétiquement par la méthode donnée au chapitre III (cristallisation dans le borax).

3.4.1.1. Conditions opératoires.

Tension d'accélération:	20 kV
Longueurs d'ondes des raies étudiées:	Ti K α 2,743 kX.
	Fe K α 1,932 kX.
Angles d'orientation du spectrographe:	Ti 24°15
	Fe 16°49
Temps de comptage	50 secondes.

3.4.1.2. Résultats des mesures.

Dans le cas des échantillons 20-11, 40-14 et 60-05 l'homogénéité observée par les deux méthodes précédentes, s'est confirmée à la microsonde.

Par contre, l'échantillon 00-23 a laissé apparaître une inhomogénéité plus grande; en effet, nous avons observé trois familles de comptages, aussi bien pour le fer que le titane. La figure 9 représente les histogrammes des différents comptages.

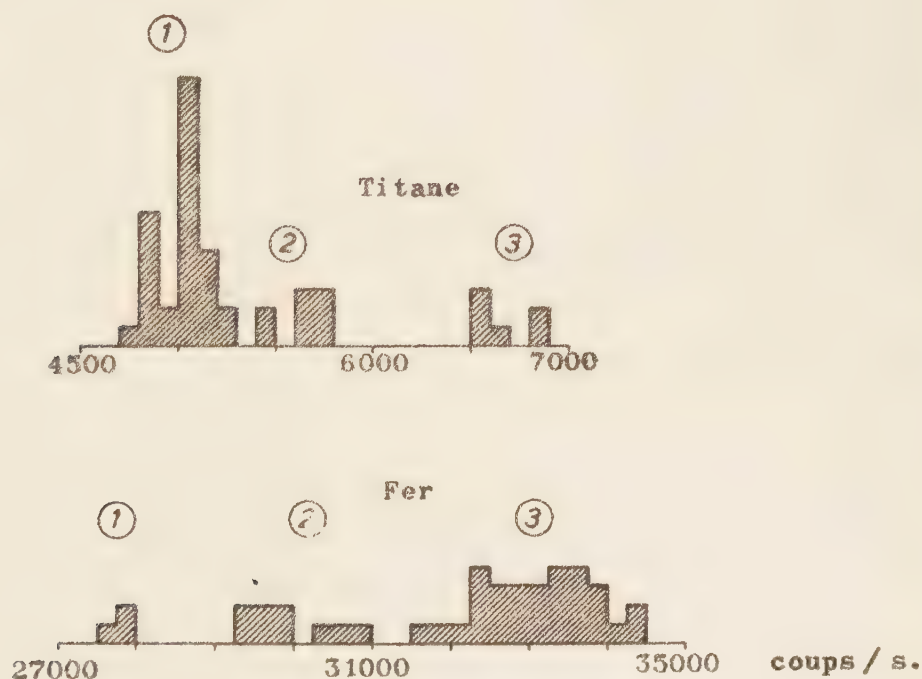


Fig. 9 - Histogrammes des comptages sur 00-23.

Par suite des dimensions de la sonde, les différents comptages ne se font pas toujours sur des parties homogènes. En effet, la couche de métallisation masque partiellement l'échantillon, ce qui empêche de distinguer les diverses plages; de plus le microscope n'étant pas polarisant, on ne peut pas profiter du fait que l'une des phases est isotrope et l'autre anisotrope.

En outre, un seul compteur étant en service, les comptages fer et titane n'ont pu être effectués sur le même impact de la sonde.

Le tableau IX - 2 présente les résultats des comptages.

TABLEAU IX - 2. Comptages à la microsonde.

Echantillon	Titane			Fer		
	Nombre	Total-coups	Moyenne	Nombre	Total-coups	Moyenne
Témoins	12	334 122	27 844	27	2 060 281	72 603
Fe ₂ TiO ₅	15	80 682	5 379	21	604 773	28 799
00-23 (1)	31	155 973	5 031	30	967 230	32 241
00-23 (2)	8	44 981	5 623	9	296 634	29 959
00-23 (3)	6	40 028	6 671	3	83 339	27 780
20 -11	15	68 663	4 578	18	661 740	36 763
40-14	18	61 677	3 427	17	643 343	37 844
60-05	27	66 562	2 465	15	616 659	41 111

3.4.1.3. Concentrations apparentes.

La concentration apparente d'un élément dans un échantillon est donné par le rapport du nombre de coups émis sur l'échantillon au nombre de coups que cet élément émet sur le témoin.

Ces concentrations serviront de base aux calculs de correction que nous aborderons au paragraphe suivant.

Le tableau IX - 3 donne les concentrations apparentes mesurées à la microsonde électronique.

TABEAU IX - 3: Concentrations apparentes.

Témoin	Elément	00-23 (1)	00-23 (2)	00-23 (3)	20-11	40-14	60-05
Fe + Ti	Fe %	44,41	41,27	38,26	50,73	52,22	56,73
	Ti %	18,07	20,23	23,95	16,54	12,30	8,85
Fe ₂ TiO ₅	Fe %	52,19	48,49	44,96	59,51	61,25	66,55
	Ti %	18,69	20,93	24,79	17,01	12,73	9,16

5.4.2. Calculs des Corrections. Les concentrations apparentes données plus haut ne correspondent pas à la composition chimique réelle des échantillons.

De nombreux facteurs interviennent, signalons l'effet de l'absorption que subit la raie émise à l'intérieur de l'échantillon, la fluorescence ~~que cette raie~~ provoquée par d'autres éléments, l'effet du numéro atomique.

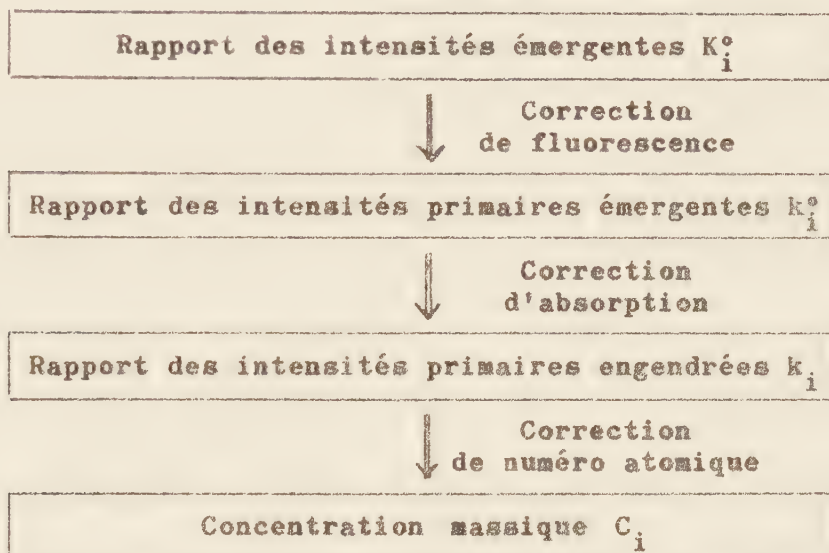
5.4.2.1. Principe des calculs de correction.

Dans une Note parue aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (ZELLER, REITHLER, BOLFA et LABOUR (27)) nous avons donné une nouvelle forme de calculs de correction des mesures à la microsonde électronique.

Cette méthode est basée sur l'emploi d'expressions analytiques qui conduisent à des calculs abordables.

La filière de calcul de la concentration massique C_i de l'é-

l'élément i à partir du rapport mesuré K_i^o des intensités émergentes de l'échantillon et du témoin, peut être schématisé comme suit (PHILIBERT (30)):



Dans toutes les formules analytiques proposées (CASTAING (31) PHILIBERT (30), THEISEN (32), etc.) il est à noter la présence de certains facteurs qui sont fonction de la composition de l'échantillon (en particulier les coefficients d'absorption). Il est nécessaire de connaître cette composition pour calculer la ou les corrections. Le calcul s'effectuera donc avec les concentrations mesurées K_i^o et le résultat obtenu sera alors qu'une valeur approchée de la concentration vraie; il faudra ainsi utiliser une méthode d'approximations successives pour résoudre le problème. Malheureusement dans le cas d'échantillons complexes, le jeu des diverses corrections peut rendre divergent le résultat d'une telle méthode.

C'est pour cette raison que nous nous sommes proposés d'effectuer ces corrections moyennant certaines hypothèses et un certain formalisme de calcul dans lequel les inconnues C_i sont nettement mises en évidence.

A). Corrections d'absorption et de numéro atomique.

Le rapport des intensités primaires émergentes k_i^o est relié à la concentration massique C_i en élément i , par la relation:

$$k_i^o = C_i \frac{E_i}{E_{ii}} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (1)$$

E étant l'efficacité qui, relativement au rayonnement i , est notée E_i dans le cas de l'échantillon et E_{ii} dans le cas du témoin. E_{ij} sera la propriété de l'élément absorbant j par rapport au rayonnement i .

En remarquant que $-\text{Log } E_{ij}$ a le sens physique d'un coefficient d'absorption nous écrirons:

$$\text{Log } E_i = \sum_{j=1}^n C_j \text{Log } E_{ij} \quad (2)$$

Nous en déduirons la nouvelle expression de la relation (1):

$$k_i^o = C_i \exp \left(\sum_{j=1}^n C_j \text{Log } \frac{E_{ij}}{E_{ii}} \right) \quad (3)$$

Ce calcul résout simultanément le problème de la correction d'absorption et celui de la correction de numéro atomique.

B). Correction de fluorescence excitée par une raie caractéristique.

Dans le cas où il est nécessaire de calculer la correction de fluorescence, le rapport des intensités émergentes K_i^o est relié au rapport des intensités primaires émergentes k_i^o par la relation:

$$K_i^o = k_i^o (1 + F_i) \quad (4)$$

F_i étant le renforcement relatif de la raie analysée i , par la fluorescence excitée par les raies K de tous les éléments présents dans l'échantillon.

La variation relative de la propriété $(1 + F_i)$ étant proportionnelle à la variation absolue de la concentration, nous écrirons:

$$\text{Log}(1 + F_i) = \sum_{j=1}^n C_j \text{Log}\left(1 + \frac{1}{2} F_{ij}\right) \quad (5)$$

en désignant par F_{ij} le rapport de l'intensité émergente secondaire de l'élément i due à la fluorescence excitée par les raies K de l'élément j , à l'intensité primaire émergente de la raie analysée, dans le cas où l'échantillon est infiniment dilué en élément i . Le terme $1/2 F_{ij}$ s'introduit par suite d'approximations justifiées, nécessaires à la simplification des calculs.

La relation (4) s'écrira donc

$$K_i^o = k_i^o \exp\left[\sum_{j=1}^n C_j \text{Log}\left(1 + \frac{1}{2} F_{ij}\right)\right] \quad (6)$$

La relation entre le rapport des intensités émergentes K_i^o et des concentrations massiques C_i se déduit de la combinaison des relations (3) et (6):

$$K_i^o = C_i \exp\left[\sum_{j=1}^n C_j \text{Log}\left(1 + \frac{1}{2} F_{ij}\right) \frac{E_{ij}}{E_{ii}}\right] \quad (7)$$

La relation (7) constitue un système de n équations des n inconnues C_i et permet un calcul efficace des corrections proposées.

Ce formalisme met nettement en évidence les inconnues du problème ainsi que les diverses corrections effectuées. Il est en outre possible d'introduire dans ce calcul d'autres corrections, telles que la correction de fluorescence excitée par le fond continu, ou de séparer les corrections d'absorption et de numéro atomique. Dans le cas de l'utilisation de témoins complexes, il suffit de modifier certains coefficients de ce formalisme.

C'est sur cette forme des calculs de correction que C. et F. ZELLER (26) ont écrit un programme de calculs sur ordinateur de ces corrections.

.4.2.2. Les corrections.

Nous avons utilisé le programme de calcul écrit par C. et F. ZELLER pour corriger les mesures faites sur les titanomagnétites.

Dans une première série de calculs nous avons utilisé les métaux purs comme témoins, alors que dans la deuxième nous avons utilisé la pseudobrookite.

Ces calculs font intervenir le degré d'oxydation du fer par un coefficient prenant deux valeurs différentes pour Fe^{3+} et pour Fe^{2+} ; nous avons effectué les calculs pour ces deux valeurs du coefficient ainsi que pour une valeur intermédiaire: $0,5\text{Fe}^{3+} + 0,5\text{Fe}^{2+}$.

Ce coefficient tient compte des deux remarques suivantes:

- La microsonde ne distingue pas les deux degrés d'oxydation du fer;
- La microsonde dont nous avons disposé ne permet pas l'analyse de l'oxygène.

Les résultats sont consignés dans les tableaux IX-4, IX-5 et IX-6.

TABLERAU IX-4: Corrections des mesures sur Fe_2TiO_5 -témoins Fe + Ti.

	Concentration mesurée	Concentrations calculées			Concentration théorique
		Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	Fe^{3+}	
Fe %	39,80	44,97	45,37	45,78	46,62
Ti %	19,32	20,63	20,52	20,68	19,99
O %		26,48	29,95	33,48	33,39
Total		91,81	95,83	99,94	100,00

Les résultats obtenus pour la pseudobrookite confirment la validité de la méthode (Cas de Fe^{3+}).

TABLEAU IX - 5: Corrections sur les mesures des titanomagnétites.
Témoins: Fe et Ti.

Coeff.	Elément	00-23 (1)	00-23 (2)	00-23 (3)	20-11	40-14	60-05
Fe^{3+}	Fe %	51,07	47,79	44,99	58,37	58,28	63,20
	Ti %	19,38	21,72	25,81	17,81	13,16	9,45
	O %	34,89	35,04	36,57	36,98	34,09	33,47
	Total	105,35	104,55	107,37	113,16	106,14	106,13
Fe^{2+}	Fe %	50,06	46,90	44,19	57,06	57,57	61,71
	Ti %	19,06	21,37	25,42	17,47	12,91	9,26
	O %	27,07	27,71	29,64	28,01	25,11	23,86
	Total	96,19	95,99	99,25	102,53	95,59	94,83
0,5 Fe^{3+} + 0,5 Fe^{2+}	Fe %	50,56	47,34	44,58	57,70	58,22	62,44
	Ti %	19,22	21,54	25,61	17,63	13,03	9,35
	O %	30,94	31,34	33,07	32,44	29,55	28,60
	Total	100,71	100,22	103,26	107,77	100,79	100,40

TABLEAU IX - 6: Témoin Fe_2TiO_5 .

Coeff.	Elément	00-23 (1)	00-23 (2)	00-23 (3)	20-11	40-14	60-05
Fe^{3+}	Fe %	51,79	48,50	45,48	54,48	59,57	63,97
	Ti %	18,67	20,93	24,83	16,96	12,67	9,10
	O %	34,73	34,82	36,13	36,46	34,06	33,57
	Total	105,19	104,26	106,45	111,90	106,31	106,64
Fe^{2+}	Fe %	51,39	48,15	45,16	57,90	59,05	63,38
	Ti %	18,46	20,71	24,59	16,75	12,51	8,98
	O %	27,05	27,63	29,36	27,79	25,27	24,15
	Total	96,90	96,49	99,12	102,51	96,84	96,51
0,5 Fe^{3+} + 0,5 Fe^{2+}	Fe %	51,59	48,32	45,32	58,22	59,31	63,67
	Ti %	18,56	20,82	24,71	16,86	12,59	9,04
	O %	30,87	31,21	32,73	32,10	29,65	28,83
	Total	101,02	100,35	102,76	107,18	101,55	101,54

4.2.3. Résultats de l'étude à la microsonde.

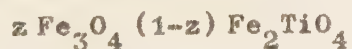
Le tableau IX - 7 résume les résultats définitifs.

TABEAU IX - 7: Résultats de l'étude à la microsonde.

		00-23			20-11	40-14	60-05
		(1)	(2)	(3)			
Coefficient		Fe ²⁺ +Fe ³⁺	Fe ²⁺ +Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺ +Fe ³⁺	Fe ²⁺ +Fe ³⁺
Témoin Fe + Ti	Fe %	50,56	47,34	44,19	57,06	58,22	62,44
	Ti %	19,22	21,54	25,42	17,47	13,03	9,35
	Ti / Fe	0,38	0,45	0,575	0,306	0,224	0,150
	z	-0,14	-0,35	-0,725	0,082	0,328	0,550
Témoin Fe ₂ TiO ₅	Fe %	51,59	48,32	45,16	57,90	59,31	63,67
	Ti %	18,56	20,82	24,59	16,75	12,59	9,04
	Ti / Fe	0,36	0,43	0,545	0,289	0,212	0,142
	z	-0,08	-0,29	-0,635	0,133	0,364	0,574
z moyen		-0,11	-0,32	-0,68	0,11	0,35	0,56
Conclusions		Ulvösp. partiel. oxydée + ferri-ilm.	Ulvösp. partiel. oxydée + ferri-ilm.	ilménite	titano- magnétite	titano- magnétite	titano- magnétite

3.5. Etude des résultats sur les frittages. Les trois méthodes d'études des titanomagnétites obtenues par frittage conduisent à des résultats concordants.

En résumé, nous avons obtenu trois titanomagnétites homogènes correspondants à des valeurs de z de:



de 0,22, 0,36 et 0,52.

En ce qui concerne l'ulvöspinelle, deux méthodes nous conduisent à conclure à la présence d'un mélange d'ulvöspinelle et d'ilménite; la troisième méthode fait apparaître une légère oxydation de l'échantillon (présence de Fe^{5+}), qui peut être la conséquence des traitements subis par la substance pour la réalisation de la section polie. La phase la plus abondante a d'ailleurs un rapport Ti/Fe peu différent de celui de l'ulvöspinelle.

Méthode au borax.

Reprenant la méthode de préparation par cristallisation dans le borax citée plus haut, nous avons essayé de soumettre le mélange fondu à la réduction par le mélange hydrogène + vapeur d'eau.

Les essais ont porté sur des mélanges d'oxydes correspondant à la formation d'ulvöspinelle. Nous n'avons jamais pu obtenir de phase à structure spinelle. L'oxyde mixte formé a toujours été l'ilménite. L'excédent de fer a donné lieu à la formation de "boreferrite ferreux". RETHLER (25) - CHEVALLIER, MATHIEU et GIRARD (33).

Le boreferrite ferreux formé, appauvrissant le milieu en fer et donnant lieu à la formation d'ilménite (rapport Ti/Fe plus grand) peut s'expliquer par les observations relevées par CHEVALLIER, MATHIEU et GIRARD (33). En suivant la réduction de Fe_2O_3 en milieu boracique ces auteurs observent d'abord la formation de mélanges d'hématite et de magnétite, puis de la magnétite pure; en poussant la réduction par des volumes d'hydrogène de plus en plus grands, apparaissent des aiguilles de boreferrite ferreux.

La raison de ce phénomène doit résider dans un déplacement de l'équilibre de réduction des oxydes de fer par l'hydrogène en présence de borax. Les conditions exigées par le diagramme de CHAUDRON ne doivent plus être vérifiées.

Dans une autre série d'essais nous avons pensé effectuer la réduction non plus par le mélange hydrogène + vapeur d'eau, mais par du fer métal LERCH.

Pour le mélange correspondant à l'ulvöspinelle nous avons encore obtenu le mélange ilménite + boroferrite ferreux.

Par contre, il nous a été possible d'obtenir la magnétite sous forme de petits octaèdres bien formés. L'échantillon 100 - 06 qui nous sert de référence pour nos clichés de rayons X doubles est une magnétite obtenue par ce procédé.

CONCLUSION.

Les résultats essentiels qui se dégagent de ce travail sont les suivants:

Parmi tous les processus de synthèse que nous avons utilisés seul celui par frittage permet d'obtenir des titanomagnétites de composition intermédiaire, homogènes et pures. L'ulvöspinelle est toujours accompagnée de ferri-ilménite alors que les phases voisines du pôle magnétite le sont toujours par du FeO.

La réduction des poudres conduit aux titanomagnétites, mais celles-ci sont toujours accompagnées de FeO ou de FeTiO_3 en proportions variables.

Au cours de la réduction de la pseudobrookite en ulvöspinelle nous avons mis en évidence deux étapes. La première conduit à une ferri-ilménite $\text{Fe}_{4/3}\text{Ti}_{2/5}\text{O}_3$ (ou titanomagnétite généralisée $\text{Fe}_2\text{TiO}_{4,5}$) dont la structure n'a pas pu être déterminée. A partir de celle-ci, la deuxième étape conduit à la formation d'ulvöspinelle.

Des observations faites dans la nature par de nombreux auteurs montrent la formation de ferri-ilménites lors de l'oxydation de titanomagnétites avant la formation de pseudobrookite.

Quatre phases, de structure spinelle, intermédiaires entre l'ulvöspinelle et l'ulvöspinelle oxydée, ont pu être obtenues grâce à l'utilisation de la thermobalance pour contrôler la réduction. La variation de leur paramètre cristallin suit la perte de masse due à leur réduction.

La méthode de synthèse par le borax ne nous a pas permis d'obtenir des titanomagnétites; il se forme toujours des ferri-ilménites et du boroferrite ferreux du moins dans les conditions standards du diagramme de CHAUDRON; il serait intéressant de pouvoir déterminer le déplacement de l'équilibre de réduction des oxydes de fer par l'hydrogène en présence de borax.

Dans tous nos essais, nous nous sommes efforcés d'essayer de dresser le bilan, si possible chiffré, des phases formées.

Pour l'étude d'autres propriétés physiques, par exemple les propriétés magnétiques, il est indispensable d'obtenir les phases à un degré de pureté supérieur; l'enrichissement des phases, par triage et séparation, s'avère difficile voire impossible par suite de la finesse des poudres obtenues généralement et par suite de la faible différence entre les propriétés des substances en présence.

Dans un travail ultérieur, il serait intéressant d'approfondir les points suivants:

- tenter d'étendre la méthode des synthèses par frittage;
- d'étudier sur ces produits différentes propriétés physiques (structurales, magnétiques, thermodynamiques, etc..).
- d'étudier de manière systématique l'oxydation des titanomagnétites pour essayer de trouver les limites de la structure spinelle avant d'éventuelles formations d'exsolutions, ou avant l'apparition de la structure rhomboédrique.

Ce travail, quoique imparfait, est une contribution à la connaissance des "titanomagnétites généralisées", qui jouent un rôle très important dans le magnétisme des roches.

B I B L I O G R A P H I E .

- (1) - S. AKIMOTO, T. KATSURA et M. YOSHIDA - J. Geomag. Geol. (1957) 9 165.
- (2) - J. VERHOOGEN - J. Geol. (1962) 70 168.
- (3) - P. HAUTEFEUILLE - Ann. Ch. Ph. (1865) 4 129.
- (4) - R. CHEVALLIER et J. GIRARD - Bull. Sec. Chim. Fr. (1950) 17 576.
- (5) - T.F.W. BARTH et E. POSNJAK - Z. Krist. (1932) 82 325.
- (6) - J. GRIEVE et J. WHITE - J. Roy. Techn. Coll. Glasgow (1939) 4 441.
- (7) - T. ERNST - Z. angew. Min. (1943) 4 194.
- (8) - E. POUILLARD - Thèse Lille (1949).
- (9) - E.Z. BASTA - N. Jb. Miner. Abh. (1960) 94 1017.
- (10) - N.G. SCHMAHL, B. FRISCH et E. HARGARTER - Z. anorg. Chemie (1960) 305 40.
- (11) - A.H. WEBSTER et N.F.H. BRIGHT - Am. Ceram. Soc. J. (1961) 44 110.
- (12) - B.A. JANIKOV et I.K. LATYCH - Geol. rudn. Mesterozdh SSSR (1962) 4 130.
- (13) - D.H. LINDSLEY - Ann. Rep. Geoph. Lab. Carnegie Inst. Washington (1961-62) 100.
 - A.F. BUDDINGTON et D.H. LINDSLEY - J. Geophys. Res. (1962) 67 310.
- (14) - H.P. EUGSTER et D.R. WONES - J. Petrol. (1962) 3 87.
- (15) - R.W. TAYLOR - Am. Miner. (1964) 49 1016.
- (16) - J. CHORBANIAN et P. POIX - C.R. Acad. Sc. Paris (1965) 261 3625.
- (17) - R.H. FORSTER et E.O. HALL - Acta. Cryst. (1965) 18 857.
- (18) - Y. SYONO - Jap. J. Geophys. (1965) 4 71.

- (19) - J.C. REITHLER et J. BOLFA - C.R. Acad.Sc. Paris (1966) 262 537.
- (20) - J.C. REITHLER et J. BOLFA - C.R. Acad.Sc. Paris (1967) 265 1157.
- (21) - G. CHAUDRON - Ann. Chim. (1921) 16 221.
- (22) - H. MAURIS - Tables pour le calcul direct des constantes d'équili-
bres des systèmes chimiques aux hautes températures (1959).
- (23) - F. MARION - Doc. Métallurgique (1955) 87 136.
- (24) - M.L. BLANCHET et L. MALAPRADE - Chim. Anal. (1967) 49 11.
- (25) - J.C. REITHLER - D.E.S. NANCY 1962.
- (26) - C. ZELLER et J. DABKINE - C. R. Acad. Sc. Paris (1965) 20 1575.
- (27) - C. ZELLER, J.C. REITHLER, J. BOLFA et F. LABOUR - C. R. Acad.Sc.
Paris (1966) 263 1050.
- (28) - C. ZELLER - Thèse NANCY 1968.
- (29) - J.C. REITHLER et J. BOLFA - Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.
(1963) 86 68.
- (30) - J. PHILIBERT - Métaux, Corrosions, Industries (1964) 40 157,
216 et 325.
- (31) - R. CASTAING - Thèse Paris 1951.
- (32) - R. THEISEN - Quantitative Electron Microprobe Analysis 1965.
- (33) - R. CHEVALLIER, S. MATHIEU et J. GIRARD - Bull. Soc. Chim.
(1948) 15 611.
- (34) - S. AKIMOTO et T. KATSURA - J. Geom. Geol. (1959) 10 69.

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer
NANCY le 17 Septembre 1968

LE DOYEN : J. AUBRY



